

URZĄD PATENTOWY



C109 1106

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24179.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób katalitycznego uwodorniania materiałów węglowych.

Zgłoszono 26 listopada 1932 r.

Udzielono 25 listopada 1936 r.

Pierwszeństwo: 7 stycznia 1932 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy traktowania materiałów węglowych gazami uwodorniającymi. Proponowano już przy uwodornianiu rozkładem materiałów węglowych wodorem lub gazami, zawierającymi wodór, w temperaturze powyżej 300°C i pod zwiększonym ciśnieniem stosowanie katalizatorów, zawierających chlorowec w postaci wolnej lub związanej.

Obecnie stwierdzono, iż otrzymuje się bardzo korzystne wyniki, jeśli materiały węglowe traktuje się gazami uwodorniającymi w obecności katalizatorów, składających się ze związków chlorowcowych molibdenu, wolframu lub wanadu albo z ich mieszaniny, równocześnie z siarczkami me-

tali grup 5 i 6 układu okresowego, lub siarczkami niklu i kobaltu.

Katalizatory według wynalazku można stosować również na nośnikach, które działają w pewnych przypadkach katalitycznie, np. na węglu aktywnym, żelu krzemionkowym, pumeksie lub porowatych kawałkach wypalonej glinki.

Do materiału wyjściowego dodaje się około 0.01 — 10% wagowych wspomnianych związków chlorowcowych. Jeśli traktuje się pasty węglowe lub węglowodory o wysokim punkcie wrzenia, które uchodzą z naczynia reakcyjnego razem z produktem reakcji, to najlepiej jest stosować katalizator w ilości 0.01 — 5%. Przy traktowaniu

zaś ciekłych materiałów węglowodorowych, gdy z naczynia reakcyjnego destylują benzyny i frakcje oleju średniego, a wyżej wrzące produkty zostają w naczyniu, korzystnie jest stosować większe ilości katalizatora.

Jako materiał wyjściowy do procesu według wynalazku niniejszego można stosować wszelkie rodzaje węgla, jak węgiel kamienny, węgiel brunatny, jako taki lub zarobiony na pastę z olejem, łupki bitumiczne, torf, oleje mineralne, oleje bitumiczne lub produkty ich destylacji, przemiany lub ekstrakcji, np. produkty, otrzymane przy krakowaniu lub uwodornianiu rozkładowem. Dobre wyniki otrzymuje się również przy uwodornianiu asfaltów lub żywic sposobem według wynalazku niniejszego.

Przy zastosowaniu katalizatorów według wynalazku niniejszego reakcję można prowadzić zarówno w fazie ciekłej, jak gazowej lub stałej.

Katalizator wprowadza się do naczynia reakcyjnego w któremkolwiek dowolnym miejscu. A zatem można go mieszać z materiałem wyjściowym, przed wprowadzeniem go do strefy podgrzewania, jeśli się ją stosuje, albo po podgrzaniu tego materiału lub też wprowadzać bezpośrednio do naczynia reakcyjnego. Przerabiając materiał wyjściowy w stanie gazowym, można naczynie reakcyjne wypełnić katalizatorem albo umieścić katalizator w naczyniu reakcyjnym na odpowiednich podporach, które mogą być ewentualnie ruchome.

W tym przypadku nie ma istotnego znaczenia mieszanie katalizatora z materiałem wyjściowym. Katalizator stosuje się w postaci całkowicie lub częściowo drobnozmielonej, przyczem mielenie prowadzi się aż do osiągnięcia stanu koloidalnego. Stały materiał węglowy można również nasycić roztworem katalizatora.

Wyrażenie „traktowanie materiałów węglowych gazami uwodorniającymi” obej-

muje najróżniejsze przemiany, a katalizatory, stosowane w myśl wynalazku niniejszego, okazały się szczególnie korzystnymi we wszystkich wspomnianych reakcjach. A zatem wyrażenie powyższe obejmuje uwodornianie materiałów węglowych wszelkich gatunków, włączając w to lignity, torf, łupki bitumiczne i drzewo, smoły, oleje mineralne, produkty destylacji, przemiany i ekstrakcji tychże, w celu wytworzenia węglowodorów wszelkiego rodzaju, jak paliwa do silników, zwłaszcza paliwa niestukającego, oleju średniego, nafty i oleju smarowego. Wspomniane wyrażenie obejmuje również usuwanie zanieczyszczeń niewęglowodorowych, np. substancji, zawierających siarkę, tlen lub azot, wydzielających wodór z surowych materiałów węglowych, np. rafinację przez traktowanie wodorem surowego benzenu, surowego paliwa do silników lub olejów mineralnych. Wyrażenie powyższe obejmuje również przemianę związków organicznych, zawierających siarkę lub tlen, na odpowiednie węglowodory lub produkty uwodorniania, np. przemianę fenoli lub krezoli na odpowiednie węglowodory cykliczne lub ich produkty uwodornienia, wreszcie uwodornianie węglowodorów nienasyconych lub związków aromatycznych, mianowicie węglowodorów aromatycznych, w celu wytworzenia związków hydroaromatycznych.

Wspomniane reakcje z wodorem lub gazami, zawierającymi wodór, przeprowadza się zwykle w temperaturze 250° — 700°C , a z reguły w zakresie 380° — 550°C . Stosowane ciśnienia przekraczają zwykle 20 atm. Najlepiej jest stosować ciśnienie powyżej 50 atm. W pewnych procesach natomiast, np. przy rafinacji surowego benzolu, lepiej jest stosować ciśnienie niższe, np. 40 atm. Zwykle jednak stosuje się ciśnienie 100, 200, 300, 500, a w pewnych przypadkach nawet 1 000 atm.

Ilości wodoru, utrzymywanego w naczyniu reakcyjnym i w częściach przyległych,

wahają się znacznie w zależności od rodzaju materiału wyjściowego i od rodzaju produktu żadanego. Zwykle stosuje się 400, 600, 1 000 m³ lub więcej wodoru, licząc w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia, na jedną tonnę traktowanego materiału węglowego.

W procesie niniejszym można stosować wodór albo mieszaniny gazowe, zawierające wodór, np. mieszaninę wodoru i azotu, gaz wodny, mieszaninę wodoru z dwutlenkiem węgla, siarkowodorem, parą wodną, metanem lub innymi węglowodorami. Poza tem można wytwarzać wodór w naczyniu reakcyjnym działaniem wody i węgla, tlenku węgla, węglowodorów i t. d.

Korzystnie jest wprowadzać stale świeży materiał węglowy do naczynia reakcyjnego i stale z niego usuwać wytworzone produkty. Można stosować kilka naczyń reakcyjnych, w których panują różne warunki temperatury i ciśnienia, ewentualnie tylko ciśnienia i w których można stosować również różne katalizatory. Dostatecznie przemienione materiały można usuwać z poszczególnych naczyń reakcyjnych. Materiał niedostatecznie przereagowany można zawrócić do naczynia reakcyjnego albo traktować w dalszem naczyniu.

Benzyiny, uzyskane powyższym sposobem, charakteryzuje (jeśli proces prowadzono w fazie gazowej) frakcja, wrząca między 110° a 190°C i posiadająca szczególnie małą zawartość wodoru, która dzięki temu, użyta jako paliwo do silników spalinowych, zapobiega stukaniu. Oprócz tych benzyn otrzymuje się olej średni, bogaty w wodór, którego można używać wprost jako oleju świetlnego albo jako paliwa do silnika Diesla, albo też można przemienić go w benzynę przez krakowanie lub dalsze u-wodornianie.

Wyrażenie „chlorowcowe związki molibdenu, wolframu lub wanadu” użyte zostało w celu zaznaczenia, że atom chlorowca jest połączony swą wartościowością z atomem

molibdenu, wolframu lub wanadu albo z atomem, związanym ze wzmiankowanymi metalami. Nie wchodzi w rachubę podwójne związki molibdenu, wolframu i wanadu, niezawierające atomu chlorowca, lub takie, w których chlorowce są połączone z innymi metalami.

Poniższe przykłady objaśniają, jak należy wykonywać proces w praktyce.

Przykład I. Katalizator przygotowuje się z 70 części wagowych siarczku wolframu, uzyskanego przez rozkład siarkowolframianu amonowego lub przez traktowanie wolframianu amonu siarkowodorem pod ciśnieniem 5 atm i w temperaturze 410°C, oraz 30 części wagowych bromku molibdenu. Ponad katalizatorem tym prowadzi się pary oleju średniego, uzyskanego z oleju mineralnego, razem z wodorem, w temperaturze 400°C i pod ciśnieniem 200 atm. Produkt zawiera 60% benzyn, których właściwości przeciwstukowe odpowiadają właściwościom mieszaniny, składającej się z około 69 części izooktanu i 31 części normalnego pentanu. Olej średni jest bardzo bogaty w wodór, tak iż można go używać wprost jako oleju świetlnego.

Jeśli nie doda się bromku molibdenu do siarczku wolframu, to otrzymuje się benzynę, której właściwości przeciwstukowe odpowiadają właściwościom przeciwstukowym mieszaniny, składającej się z 63 części izooktanu i 37 części normalnego pentanu.

Przykład II. Pozostałość podestylacyjną niemieckiej ropy naftowej, wrząca powyżej 325°C, miesza się z 0.01% dobrze zmielonego trójtlenku molibdenu. Następnie olej wprowadza się razem z wodorem pod ciśnieniem około 250 atm do podgrzewacza, w którym się ogrzewa olej do 460°C. Przed rozpoczęciem reakcji dodaje się 0.02% wagowych chlorku molibdenu, licząc w stosunku do materiału wyjściowego, w postaci doskonałej zawiesiny w oleju. W naczyniu oddzielającym, za naczyniem

reakcyjnym, w którym utrzymuje się temperaturę 450°C , rozdziela się produkty, uchodzące z naczynia reakcyjnego, na strumień par, zawierający lotne pary węglowodorów w ilości 93% i 7% osadu, zawierającego katalizator i najwyżej wrzące produkty. Skropliny, uzyskane ze strumienia par, zawierają około 50% składników, wrzających poniżej 325°C . Składniki, wrzące powyżej 325°C , zawraca się do naczynia reakcyjnego albo traktuje się je w oddzielnym naczyniu reakcyjnym w obecności katalizatora, doskonale zmieszanego z materiałem uwodornianym lub na stałe przytwierdzonego do naczynia, aż do przemiany na produkty, wrzące poniżej 325°C .

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób katalitycznego uwodorniania materiałów węglowych, znamienny tem, że pracuje się w obecności katalizatorów, składających się ze związków chlorowcowych, molibdenu, wolframu, wanadu lub ich mieszaniny i siarczków metali grupy 5 i 6 układu okresowego.

International
Hydrogenation Patents
Company Limited.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.